

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 407 647 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 843/99
(22) Anmeldetag: 10.05.1999
(42) Beginn der Patentdauer: 15.09.2000
(45) Ausgabetag: 25.05.2001

(51) Int. Cl.⁷: **C22C 38/18**

(56) Entgegenhaltungen:

FR 2481162A US 5458703A EP 721995A1
EP 273973A1 EP 136997A1 DE 4133480A1
JP 4-325658A

(73) Patentinhaber:

BÖHLER EDELSTAHL GMBH
A-8605 KAPFENBERG, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

LICHTENEGGER GERHARD DIPL.ING. DR.
KAPFENBERG, STEIERMARK (AT).
SAMMER JOHANN ING.
LEOBEN, STEIERMARK (AT).

(54) MARTENSITISCHER KORROSIONSBESTÄNDIGER CHROMSTAHL

AT 407 647 B

(57) Die Erfindung betrifft einen martensitischen korrosionsbeständigen Chromstahl. Um das Härte- und Anlaßverhalten, insbesondere das Langzeitanlaßverhalten, sowie die Korrosionsbeständigkeit und die Polierfähigkeit zu verbessern, wird erfindungsgemäß folgende chemische Zusammensetzung des Werkstoffes vorgeschlagen:

0,2 bis 0,4 Gew.-% Kohlenstoff
0,15 bis 0,5 Gew.-% Silizium
0,15 bis 0,6 Gew.-% Mangan
12,0 bis 15,0 Gew.-% Chrom
0,05 bis 0,19 Gew.-% Stickstoff

Rest Eisen und Verunreinigungen mit der Maßgabe, daß das Verhältnis Kohlenstoff/Stickstoff über einem Wert von 2,0 liegt.

Die Erfindung betrifft einen korrosionsbeständigen Chromstahl mit 12 bis 15 Gew.-% Chrom.

Stähle, die mit 12 bis 15 Gew.-% Chrom legiert sind, finden in der modernen Technik ein großes Anwendungsfeld vor. Legierungen dieser Art weisen im wesentlichen Rostbeständigkeit auf und die mechanischen Eigenschaften können durch jeweilige legierungstechnische Maßnahmen

12-15%ige Chromstähle mit 0,25 bis 0,40 Gew.-% Kohlenstoff sind seit langem bekannt und finden sich beispielsweise in der Stahl-Eisen-Liste unter den Werkstoffnummern 1.2083, 1.2316, 1.4028. Als Verwendungszweck sind dafür Kunststoffformen sowie Federn und Kolbenstangen angegeben.

Für jeweilige Verwendungszwecke ist jedoch zumeist das Eigenschaftsprofil des Werkstoffes von wesentlicher Bedeutung, so daß an die Hersteller in zunehmendem Maße die Forderung nach einer Verbesserung der Materialeigenschaften in ihrer Gesamtheit gestellt wird. Mit anderen Worten, die Härte, das Anlaßverhalten, die Temperaturbeständigkeit, die Korrosionsbeständigkeit, die Homogenität des Gefüges, die Polierbarkeit und dergleichen von bekannten Stählen sollen jeweils erhöht bzw. verbessert werden, so daß ein anforderungsgemäßer Einsatz eines neuen teureren Legierungstyps unterbleiben kann.

Aus der DE 39 01 470 C1 ist bekannt, einem molybdänhaltigen Chromstahl 0,2 bis 0,7 Gew.-% Stickstoff zuzulegierten, um dessen Korrosionsbeständigkeit wesentlich zu erhöhen. Derartige Legierungen sind zwar korrosionschemisch verbessert, können jedoch eine geringere Härte, eine verschlechterte Polierbarkeit und geringe Gefügehomoheiten besitzen, weil im Vergleich mit dem Kohlenstoffgehalt eine hohe Stickstoffkonzentration gegeben ist.

Eine Verwendung eines Molybdän, Wolfram, Nickel, Vanadin und 0,2 bis 1,0 Gew.-% Stickstoff beinhaltenden korrosionsbeständigen Chromstahls, der einer speziellen Wärmebehandlung unterworfen wird, für Werkzeuge und Gegenstände mit hoher Festigkeit bei Raumtemperatur und bei 500 °C ist aus der DE 42 12 966 C1 bekannt geworden. Diese Legierung weist auf Grund von Vanadin- bzw. Vanadin und Niob-Nitridausscheidungen eine hohe Warmfestigkeit sowie dergleichen Verschleißfestigkeit auf, deren verschlechterte Polierfähigkeit sowie Gefügehomoheiten auf Grund hoher Stickstoffkonzentrationen die Verwendbarkeit des Materials einschränken können.

Die Erfindung setzt sich nun zur Aufgabe, einen wirtschaftlichen Chromstahl anzugeben, der eine hohe Härte und Temperaturbeständigkeit bei geringem Korrosionsangriff, eine homogene Mikrostruktur und eine verbesserte Polierbarkeit besitzt.

Aus der FR 2 481 162 A ist bekannt geworden, den Arbeitsteil einer Walze mit einem Werkstoff, enthaltend 10 bis 14 Gew.-% Cr und 0,02 bis 0,20 Gew.-% N, auszurüsten, der entsprechend seiner Beanspruchung mit einem Gehalt an Kohlenstoff plus Stickstoff im Bereich von 0,03 bis 0,35 Gew.-% legiert ist. Auf Grund der vorgesehenen geringen Kohlenstoffkonzentrationen sind jedoch die Eigenschaften, insbesondere die Verschleißfestigkeit und Härte bei Homogenität des Gefüges nicht erreichbar. Weiters ist in der EP 721 995 A1 die Verwendung einer Eisenbasislegierung für Kunststoffformen offenbart, welche neben Kohlenstoff, Chrom und Stickstoff weiters Molybdän und Vanadin enthält, welche Elemente starke Karbid- und Nitridbildner sind und insbesondere über einer Konzentration von 10 Gew.-% Cr für Kunststoffformen vorteilhaft wirksam sind. Ein oxidationsbeständiger, martensitischer Stahl mit guter Verarbeitbarkeit und hohem Korrosionswiderstand, insbesondere in Blechform, ist der EP 273 973 A1 entnehmbar, wobei obige Eigenschaften durch Gehalte an Aluminium im Bereich von 0,025 bis 3,0 Gew.-% erreicht werden. Für Preßwerkzeuge ist ein chromhaltiger Stahl (EP 136 997 A1) mit 11 bis 17 Gew.-% Chrom bekannt, wobei das Chrom-Äquivalent, das Nickel-Äquivalent, deren Verhältniswert und der höchste Ferritgehalt wesentlich für die Verwendung der Legierung sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen martensitischen korrosionsbeständigen Chromstahl enthalten in Gew.-%

0,2 bis 0,4 Kohlenstoff

0,15 bis 0,5 Silizium

0,15 bis 0,6 Mangan

12,0 bis 15,0 Chrom

max 0,28 Nickel

0,05 bis 0,19 Stickstoff

Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen mit der Maßgabe, daß das Verhältnis

Kohlenstoff/Stickstoff über einem Wert von 2,0 liegt, gelöst.

Die derart erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß bei einer Korrosionsbeständigkeit des wärmebehandelten Werkstoffes, welche mit 17%igen Cr-Stählen vergleichbar ist, dessen Härte erhöht und das Langzeit-Anlaßverhalten wesentlich verbessert ist, so daß bei einer Glasformpressung, beispielsweise bei der Herstellung von Frontteilen von Bildschirmen, eine wesentlich größere Standzeit der Werkzeuge erreicht wird. Ebenso erheblich sind die mit dem erfindungsgemäßen Werkstoff erreichten Vorteile einer homogenen Mikrostruktur und einer besonders guten Polierbarkeit, wobei diese Eigenschaften bei der vorher dargelegten Verwendung als Glasformteil eine Verbesserung der Erzeugungsgüte und eine günstige Werkzeugherstellung erbringen können. Diese Vorteile sind auch bei der Fertigung und bei der Verwendung von Kunststoffformen relevant, wobei die verbesserte Korrosionsbeständigkeit des Stahles zusätzlich deren Ersetzbarkeit verlängert. In diesem Zusammenhang ist die Fertigung von Linsen und CD's zu nennen, für welche die Werkzeuge oder Formen eine vorzügliche Bearbeitbarkeit und eine hohe Oberflächengüte aufweisen und in der Produktion möglichst lange erhalten müssen.

Eine morphologisch günstige Gefügestruktur, bei welcher auch die Matrixhärte eine hohe Beständigkeit aufweist, wird durch ein Fehlen von starken Nitridbildnern, wie gefunden wurde, gefördert, wobei die Elemente Titan, Aluminium, Niob und Vanadin ungünstig wirksam sind. Allerdings ist ein Aluminiumgehalt unter 0,17, höchstens jedoch von 0,19 Gew.-% vorzusehen, um nicht ein Kippen der fein-homogenen Mikrostruktur in Richtung einer Ausbildung von heterogenen Bereichen zu ermöglichen.

Besonders günstige Eigenschaften des Chromstahles können erreicht werden, wenn die Konzentration an Kohlenstoff 0,25 bis 0,30 Gew.-% beträgt.

Wenn in einschränkender Weise die Konzentration von Stickstoff 0,07 bis 0,15 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 bis 0,12 Gew.-%, beträgt, ist mit Sicherheit eine überragende Polierbarkeit des Werkstoffes mit günstigen mechanischen und korrosionschemischen Kennwerten einstellbar.

Die Werkstoffgüte kann erfindungsgemäß weiter gesteigert werden, wenn der Chromstahl eine maximale Konzentration an Molybdän plus (Wolfram x 0,5) von höchstens 0,20 besitzt und/oder die höchsten Gehalte an

Titan 0,01, vorzugsweise 0,006 Gew.-%
 Aluminium 0,05, vorzugsweise 0,025 Gew.-%
 Niob 0,01 vorzugsweise 0,006 Gew.-%

betragen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsergebnissen näher erläutert. In Tab. 1 sind geprüfte Werkstoffe mit deren chemischen Zusammensetzung aufgeführt.

Tabelle 1

Legierung	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	Ti	Al	Nb	N
1	0,21	0,25	0,29	13,01	0,01	0,08	0,02	<0,05	n.b.	0,02	n.b.	0,05
2	0,20	0,25	0,32	12,87	0,03	0,10	0,01	<0,05	n.b.	0,02	n.b.	0,11
3	0,31	0,27	0,31	12,96	<0,02	0,09	n.b.	<0,05	<0,005	0,02	n.b.	0,12
4	0,30	0,31	0,32	13,03	<0,02	0,10	0,03	0,05	<0,005	0,02	0,02	0,16
5	0,32	0,26	0,32	12,92	<0,02	0,10	n.b.	<0,005	<0,005	0,02	n.b.	0,21
6	0,40	0,44	0,30	12,97	<0,02	0,08	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,01
7	0,31	0,35	0,31	13,01	0,08	0,09	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,01
8	0,33	0,46	0,26	12,67	0,10	0,2	n.b.	0,05	n.b.	0,03	n.b.	0,01
9	0,39	0,28	0,29	13,02	0,03	0,3	0,02	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,06
10	0,40	0,31	0,31	12,98	0,06	0,10	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,11
11	0,41	0,27	0,29	12,99	0,06	0,09	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,14
12	0,35	0,31	0,35	16,51	1,10	0,78	0,03	0,06	n.b.	n.b.	0,006	0,02
13	0,36	0,25	0,31	16,72	1,12	0,76	0,03	0,05	n.b.	n.b.	n.b.	0,18

Die Legierung 1 entspricht nach DIN der Werkstoffnummer 1.2082, die Legierungen 6 und 9 entsprechen der Werkstoffnummer 1.2083, die Legierung 7 entspricht der Werkstoffnummer

1.4028 und schließlich ist die Legierung 12 der Werkstoffnummer 1.2316 zuzuordnen. Diese DIN-Werkstoffe dienen dem Vergleich mit der erfindungsgemäßen Legierungszusammensetzung.

Die Tab. 2 zeigt für die aufgeführten Legierungen aus Tabelle 1 die Ergebnisse hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, der Korrosionsbeständigkeit, der Polierbarkeit und der Maßbeständigkeit bei der Wärmebehandlung zur vergleichenden Betrachtung, wobei für die Gesamtbeurteilung der Materialeigenschaften eine Kennzahl ermittelt wurde, die zur Angabe der Werkstoffgüte dienen kann.

Tabelle 2

Legierung	Mech. Eigensch. [%]	Korrosionsbest. [%]	Polierbarkeit [%]	Maßänderungsst. [%]	Kennzahl	Bemerkung
1	60	60	120	90	3,3	DIN 1.2082
2	70	70	110	100	3,5	Versuchleg.
3	160	100	160	140	5,6	Versuchleg.
4	-	-	-	-	-	Versuchleg.
5	80	120	120	100	4,2	Versuchleg.
6	100	50	60	80	2,9	DIN 1.2083,
7	90	60	100	100	3,5	DIN 1.4028,
8	95	70	100	100	3,7	Versuchleg.
9	110	50	70	80	3,1	DIN 1.2083,
10	120	70	80	90	3,6	Versuchleg.
11	110	80	70	70	3,3	Versuchleg.
12	70	100	40	50	2,6	DIN 1.2316,
13	70	160	50	60	3,4	Versuchleg.

Bei der Erstellung der Kennzahlen wurde wie folgt vorgegangen:

Der Werkstoff, der insgesamt die besten Materialwerte aufwies (Legierung 3) wurde ausklammert. Von den restlichen Versuchslegierungen wurde der jeweils höchste Eigenschaftswert einer Art mit 100% beurteilt und die übrigen Einzelwerte der Werkstoffe in Relation zu diesen 100% gesetzt. Sodann erfolgte auf dieser geschaffenen Basis auch die Ermittlung der prozentualen Eigenschaftswerte der besten bzw. einer erfindungsgemäßen Legierung 3. Zur Darstellung der die Werkstoffgüte in ihrer Gesamtheit kennzeichnenden Kennzahl erfolgte jeweils eine Summierung der prozentualen Einzelwerte und eine Division dieser Summe durch 100.

Die Versuchslegierung 4 erbrachte, offensichtlich auf Grund des hohen Stickstoffgehaltes, eine porige bzw. undichte Blockstruktur und muß in der vergleichenden Betrachtung ausgespart bleiben.

Nachstehend sind die Untersuchungsergebnisse stichwortartig begründet:

Leg. 1 und 2 : Zu geringe Härteannahme durch den zu geringen Kohlenstoffgehalt.

Leg. 3: Optimal durch optimale Abstimmung der Legierungselemente und Stickstoff; patentgemäße Legierung.

Leg. 5: Über Druckumschmelzen hergestellt, zu hoher Restaustenitanteil wirkt sich negativ auf die Maßänderungsstabilität aus.

Leg. 6 und 9: Norm-Werkstoff; ungünstige Mikrostruktur (Karbidbelegungen an den Korngrenzen und sog. Stringers), daraus folgen auch ungünstige Korrosionsbeständigkeit, Polierbarkeit und Maßänderungsstabilität.

Leg. 7 und 8: Norm-Werkstoff; durch geringeren Kohlenstoff gleichmäßigere Karbidverteilung, d.h. günstigere Polierbarkeit und Maßänderungsstabilität (weil kein Restaustenit), jedoch unzureichende Korrosionsbeständigkeit.

Leg. 10: Korrosionsbeständigkeit ist besser im Vergleich mit Leg. 6 und 9, aber durch zu hohen C-Gehalt auch ungünstige Karbidverteilung, was sich schlecht auf die Polierbarkeit und Maßänderungsstabilität auswirkt.

Leg. 11: Korrosion ist im Vergleich mit Leg. 10 besser, aber C + N ist zu hoch, d.h. der Restaustenitanteil ist zu hoch, d.h. schlechter Einfluß auf die Polierbarkeit und Maßänderungsstabilität.

Leg. 12: Norm-Werkstoff mit 17% Cr. Ungünstige Gefügeausbildung, d.h. schlechte Polierbar-

keit und Maßänderungsstabilität, auch schlechte mechanische Eigenschaften, die Korrosionsbeständigkeit ist durch den hohen Cr-Gehalt gut.

Leg. 13: Aufgestickte Variante der Leg. 12, sehr gute Korrosionsbeständigkeit, Gefügeeigenschaften werden durch N jedoch nur unzureichend verbessert.

Anhand des Härte- und Anlaßverhaltens (Fig. 1), des Langzeitverhaltens (Fig. 2), eines Korrosionstests (Fig. 3), einer Gegenüberstellung von Gefügebildern (Fig. 4a, 4b) und einer Polierfähigkeitsprüfung (Fig. 5) wird eine erfindungsgemäße Legierung 3 mit Normlegierungen verglichen.

Aus Fig. 1 ist entnehmbar, daß im Vergleich mit den Normlegierungen 7 und 9 die Legierung 3 über den gesamten Anlaßbereich ein höheres Härtevermögen aufweist. Der Grund für dieses Verhalten ist in dem ausgewogenen Verhältnis der Legierungselemente zueinander bzw. der günstigen Wechselwirkung der Aktivitäten der Elemente in Verbindung mit Stickstoff zu sehen. Ein hohes Härtevermögen bei einer Anlaßtemperatur von 200 °C ist beispielsweise für niedrigangelassene korrosionsbeständige Kunststoffformen von Vorteil.

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Härte von der Glühdauer und vermittelt ein sehr gutes Langzeitverhalten einer erfindungsgemäßen Leg. 3 bei 550 °C, das heißt, eine besondere Eignung dieses Werkstoffes für Belastungen bei höheren Arbeitstemperaturen über lange Zeiten, wie dies zum Beispiel bei Glaspreßformen gegeben ist. Diese günstige Materialeigenschaft kann wirtschaftlich vorteilhaft zur Verringerung der Zykluszeit genutzt werden, das heißt, bei gleicher Standzeit des Werkzeuges ist dieses bei höherer Temperatur im Einsatz.

In Fig. 3 ist vergleichend mit Normlegierungen die Korrosionsbeständigkeit der Leg. 3 dargestellt. Dabei erreicht die erfindungsgemäße Legierung 3 die Korrosionsbeständigkeit eines 17%igen Chromstahles (Werkstoffnummer 1.2316).

Aus den Fig. 4a und 4b kann entnommen werden, daß die erfindungsgemäße Legierung 3 eine morphologisch wesentlich gleichmäßigere Gefügebildung als der genormte, als gut polierbar geltende Werkstoff DIN 1.428 besitzt. Dafür ist synergetisch die Wirkung bzw. Wechselwirkung der Legierungselemente mit dem Stickstoff maßgebend.

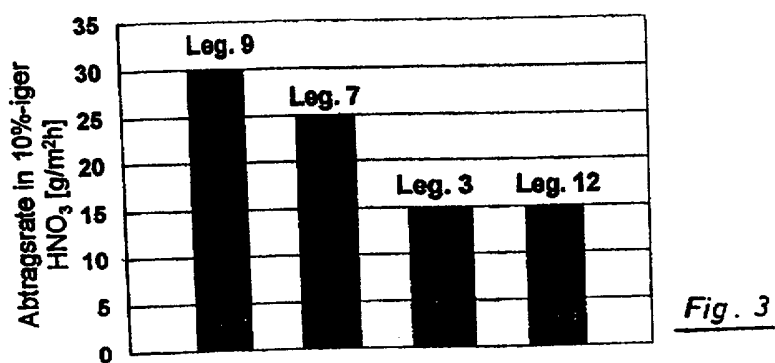
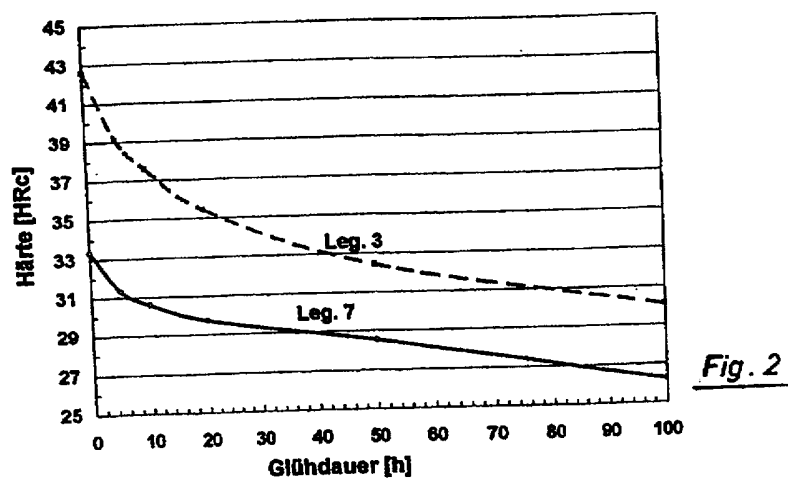
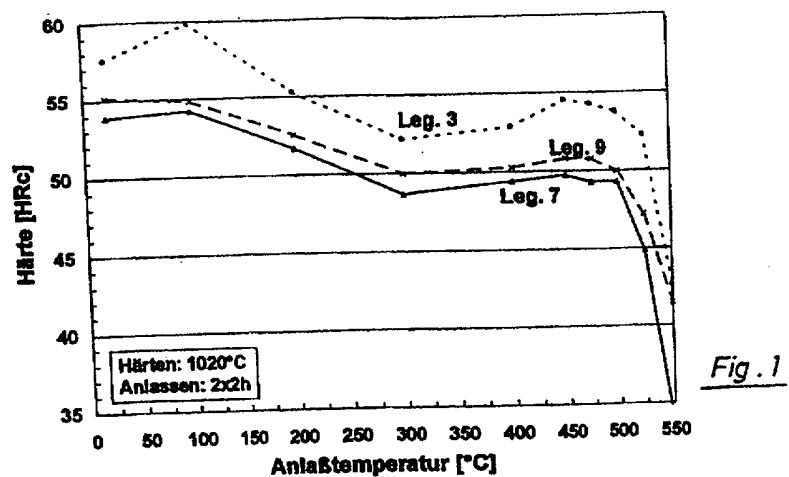
In Fig. 5 ist anhand von vergleichenden Polierfähigkeitsuntersuchungen augenfällig der Vorteil einer Legierung 3 gemäß der Erfindung dargestellt, die insbesondere durch eine besondere Gefügehomoogenität diese günstige Eigenschaft aufweist.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Martensitischer korrosionsbeständiger Chromstahl enthaltend in Gew.-%
 - 0,2 bis 0,4 Kohlenstoff
 - 0,15 bis 0,5 Silizium
 - 0,15 bis 0,6 Mangan
 - 12,0 bis 15,0 Chrom
 - max 0,28 Nickel
 - 0,05 bis 0,19 Stickstoff
 Rest Eisen und herstellungsbedingte Verunreinigungen mit der Maßgabe, daß das Verhältnis Kohlenstoff/Stickstoff über einem Wert von 2,0 liegt.
2. Chromstahl nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration an Kohlenstoff 0,25 bis 0,30 Gew.-% beträgt.
3. Chromstahl nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration an Stickstoff 0,07 bis 0,15 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 bis 0,12 Gew.-%, beträgt.
4. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die maximale Konzentration an Molybdän plus (Wolfram x 0,5) höchstens 0,28 Gew.-% beträgt.
5. Chromstahl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die maximale Konzentration an

Titan 0,01,	vorzugsweise 0,006 Gew.-%
Aluminium 0,05,	vorzugsweise 0,025 Gew.-%
Niob 0,01,	vorzugsweise 0,006 Gew.-%

 betragen.



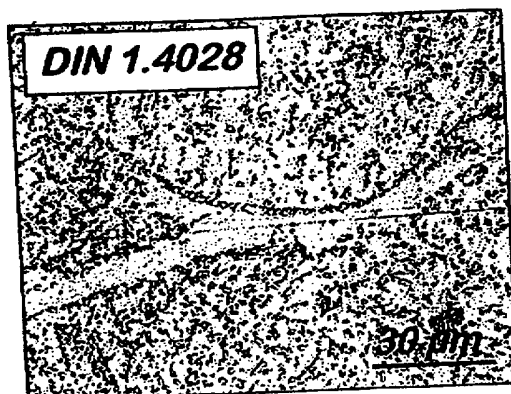


Fig. 4 a

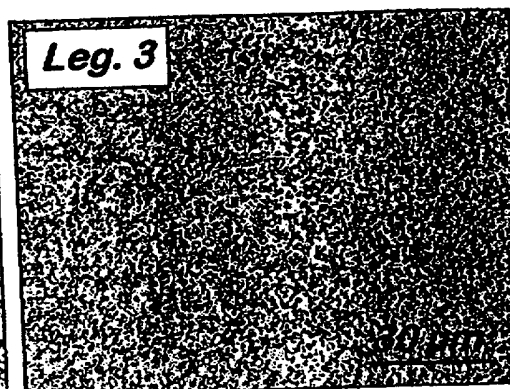


Fig. 4 b

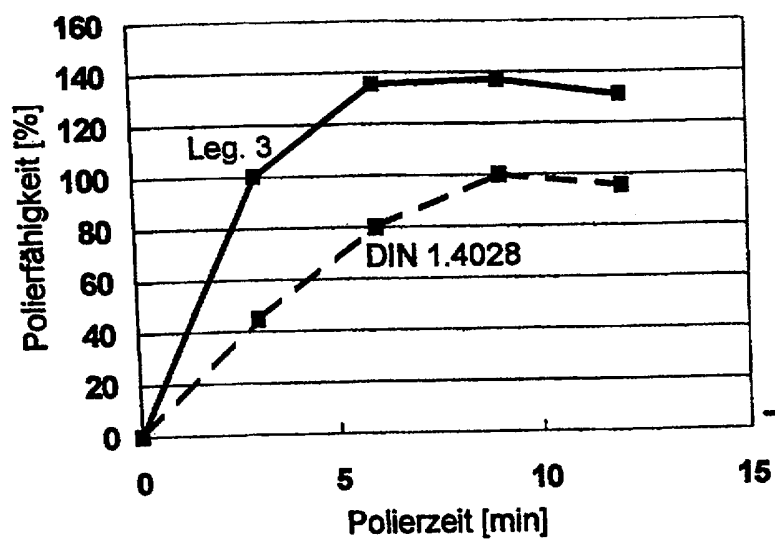


Fig. 5